

Zur Kenntnis der wasserlöslichen Form des Goldpurpurs.

Von

E. A. SCHNEIDER.

Mitteilung a. d. anorganischen Abteilung d. Kent Chemical Laboratory, Chicago, Ill.

Die im folgenden mitgeteilten Beobachtungen wurden bei Gelegenheit einiger Versuche gesammelt, die behufs Darstellung des Hydrosols des Goldes angestellt wurden.

Seit der ausschlaggebenden Arbeit MÜLLERS¹ über den Purpur des Cassius besteht wohl kein Zweifel mehr daran, daß diese Verbindung durch fein verteiltes Gold gefärbte Zinnsäure ist. Die im folgenden weiter präzisierte Ansicht jedoch, daß der Goldpurpur ein Gemenge der Hydrogele der Zinnsäure und des Goldes, und daß folglich deren wasserlösliche Form ein Gemenge der entsprechenden Hydrosole ist, wurde bisher nicht ausgesprochen.

Darstellung der wasserlöslichen Form des Goldpurpurs.

Die bequemste Methode ist wohl folgende: Man stellt sich nach bekannten Vorschriften² eine Legierung von Gold, Zinn und Silber dar. Dieselbe wird mit konzentrierter Salpetersäure bei gelinder Wärme behandelt und zerfällt bald zu einem schwarzen Pulver, welches nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser leicht von Ammoniakflüssigkeit mit prächtig rubinroter Farbe aufgenommen wird. Läßt man diese ammoniakalische Lösung längere Zeit stehen, so setzt sich mit der Zeit ein Sediment ab, welches allmählich an Menge zunimmt; überläßt man sie jedoch der Dialyse bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches, so erhält man eine Lösung von großer Beständigkeit, welche die wasserlösliche Form des Purpurs des Cassius darstellt. Sie ist ebenso wie die ammoniakalische Lösung prächtig rubinrot gefärbt.

Eigenschaften dieser Lösung.

Aus der Darstellungsart ist die kolloidale Natur dieser Lösung schon ersichtlich und wird dieselbe durch ihr sonstiges Verhalten noch gekräftigt.

¹ *Journ. pr. Chem.* **30**, 252. — ² *Journ. pr. Chem.* **30**, 256.

Die Lösung wird koaguliert durch verdünnte Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure, am deutlichsten durch verdünnte Schwefelsäure, ferner durch Chlorkalium, Quecksilberchlorid, Eisenvitriol und viele andere Salze.

Alkohol bewirkt keine Koagulation; dieselbe wird aber hervorgerufen durch Zusatz von Äther zur alkoholischen Lösung.

Auf Zusatz von Ammoniumsulfid tritt Koagulation — jedoch erst beim Erwärmen — ein. Ein Teil der Zinnsäure geht als Sulfid in Lösung. Das Koagulum zeigt noch die Farbe des Purpurs und verliert dieselbe erst nach sehr langer Digestion mit gelbem Schwefelammonium.

Beim Erhitzen unter Druck wird die Lösung koaguliert.

Schwefelwasserstoff bewirkt Umschlag ins Violette, doch bildet sich auch beim Erwärmen kein Niederschlag.

Auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure und sogar beim Erwärmen damit bleibt die Lösung klar.

Im Liter dieser Lösung wurden gefunden 0.5800 g Au und 5.4048 g SnO_2 . Eine Lösung dieser Konzentration läßt sich beträchtlich einengen, ohne zu koagulieren. 50 ccm derselben wurden auf dem Wasserbade bis auf 3 ccm eingedampft. Bei dieser Konzentration resultierte ein Gelatine, welches sich leicht wieder in Wasser löste.

10 ccm des Hydrosols von der oben angegebenen Konzentration wurden auf 100 ccm mit Wasser verdünnt. Die Lösung, welche mithin im Liter 0.0058 g Au enthielt, war noch deutlich rot gefärbt. Das Absorptionsspektrum einer 1 cm dicken Schicht dieser Lösung wurde beobachtet: Keine anormale Dispersion. Rot, gelb und der weniger brechbare Teil des grünen Lichtes gehen durch. Grün wird absorbiert.

Konstitution des wasserlöslichen Purpurs.

Beim Erwärmen der Lösung mit Cyankalium tritt Entfärbung unter Ausscheidung von Zinnsäure ein.

Schüttelt man die Lösung anhaltend mit Quecksilber, so schlägt die Farbe allmählich in braunrot um. Das Quecksilber nimmt Gold auf.

Versetzt man die Lösung mit einem großen Überschuß konzentrierter Salzsäure, so findet ein Umschlag der Farbe von Purpurrot ins Violette statt. Überläßt man die salzsaure Lösung der Dialyse, so hinterbleibt im Dialysator fein verteiltes Gold.

Wenn man die gegenwärtig bestehenden Ansichten über die Natur des Goldpurpurs acceptiert, so ist der Rückschluß auf die

Konstitution der löslichen Form desselben zwingend, namentlich wenn man noch die oben angegebenen Reaktionen berücksichtigt. Der lösliche Goldpurpur ist ein Gemenge der Hydrosole des Goldes und der Zinnsäure.

Die Richtigkeit dieser Annahme kann auch direkt folgendermaßen bewiesen werden.

Setzt man zu dem Hydrosol der Zinnsäure einige Tropfen Goldchlorid und ein reduzierendes Mittel, z. B. Oxalsäure, oder namentlich Zinnchlorür, so erhält man augenblicklich eine Purpurlösung.

Für sich allein ist das Hydrosol des Goldes wahrscheinlich nicht länger als einige Minuten beständig. Bis jetzt sind alle Versuche, es entweder direkt, oder aus der Purpurlösung darzustellen, gescheitert. Namentlich hoffte man, durch Behandlung der Purpurlösung mit konzentrierter Salzsäure, oder konzentrierter Schwefelsäure und darauf folgende Dialyse die Zinnsäure vom Golde zu trennen. Dieses gelingt auch in der That, aber man findet das Gold stets in koaguliertem Zustande im Dialysator vor, nachdem die Säure nebst der entsprechenden Zinnverbindung diffundiert ist. Die Gegenwart des Zinnhydrosols ist mithin für die Existenz des Goldhydrosols unbedingt nötig. Ähnliches habe ich beim Fällen einer sehr verdünnten heißen Eisenchloridlösung (die Verdünnung war so bemessen, daß die Lösung schon bei gelindem Erhitzen dissoziierte) mit salpetersaurem Silber beobachtet. Das Silberchlorid konnte auch durch längeres Erwärmen und Rühren nicht zum Koagulieren gebracht werden; durch weiteren Zusatz von Chlorwasserstoffsäure und von salpetersaurem Silber konnte ebensowenig ein kompakter Niederschlag erzeugt werden. Die Gegenwart des kolloidalen Eisenoxydhydrates verhindert also offenbar die Koagulation der Chlorsilberteilchen.

Darstellung und Eigenschaften des Zinnsäurehydrosols.

Im Laufe dieser Untersuchung bot sich mir, wie schon oben erwähnt wurde, die Gelegenheit dar, das Hydrosol der Zinnsäure darzustellen. GRAHAM¹ widmet diesem Gegenstande bloß einige Worte. Er empfiehlt zur Darstellung der „flüssigen Zinnsäure“ die Dialyse einer mit Alkali versetzten Zinnchloridlösung, oder einer mit Chlorwasserstoff angesäuerten Lösung von zinnsaurem Natron, ohne auf eine Beschreibung der Eigenschaften derselben einzugehen. Es schien mir deshalb angezeigt, diese Lücke auszufüllen.

¹ *Lieb. Ann.* 135. 77.

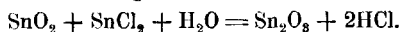
Das Hydrosol wurde nach folgender Methode, die sich als sehr bequem erwies, dargestellt.

Eine sehr verdünnte Zinnchloridlösung wurde in sehr schwaches Ammoniakwasser gegossen. Hierbei wurde bemerkt, daß der entstehende Niederschlag sich anfangs sofort löste; später wurde der Lösungsvorgang träger. Weiterer Zusatz von Ammoniak beförderte nicht die Lösung, sondern vermehrte im Gegenteil die Menge des Niederschlages. Auf Zusatz größerer Wassermengen jedoch löste sich dieser Niederschlag wieder. Die resultierende Flüssigkeit wurde nun der Dialyse überlassen. Das Hydrosol, welches auf diese Weise erhalten wurde, enthielt im Liter 5.164 g SnO_2 , war vollkommen wasserklar und zeigte folgende Eigenschaften: es wird erst durch einen sehr großen Überschufs konzentrierter Salpetersäure koaguliert. Verdünnte Schwefelsäure erzeugt sofort einen Niederschlag, welcher in konzentrierter Schwefelsäure löslich ist. Eine Spur Chlorwasserstoffsäure bewirkt Koagulation, während größere Mengen rauchender Salzsäure ohne Einwirkung bleiben. Auch größere Mengen Ammoniak bewirken Koagulation. Ebenso wirken Chlorammonium, Kochsalz, Natronlauge, schwefelsaures Natron, Goldchlorid und viele andere Salze.

Setzt man zum Hydrosol einen Tropfen Goldchlorid und sodann Zinnchlorür, so bildet sich sofort löslicher Purpur, der auf Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure koaguliert wird und in Ammoniak löslich ist.

Leitet man in das Hydrosol Schwefelwasserstoff, so bleibt es scheinbar unverändert. Erhitzt man die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung, so tritt intensive Gelbfärbung ein; fügt man nun einen Tropfen Salzsäure hinzu, so scheidet sich das Hydrogel des Zinnsulfides als gelbe, gelatinöse Masse aus.

Fügt man zum Hydrosol Zinnchlorürlösung hinzu, so wird eine zeitweilige Trübung bemerkbar; zugleich färbt sich die Flüssigkeit gelb; offenbar wird die Zinnsäure zu Zinnsesquioxyd reduziert, und zwar im Sinne der Gleichung:



Überläßt man eine Mischung des Zinnhydrosols mit Zinnchlorür der Dialyse bei Abschlufs von Luft, so erhält man in der That eine gelbliche Flüssigkeit; dieselbe zeigt neutrale Reaktion und stark reduzierende Eigenschaften. Auf Zusatz von Goldchlorid zu derselben bildet sich sofort Purpur; auf Zusatz eines Gemenges von Ferricyankalium und Ferrichlorid — Berlinerblau.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. Juli 1893.